

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06095184  
PUBLICATION DATE : 08-04-94

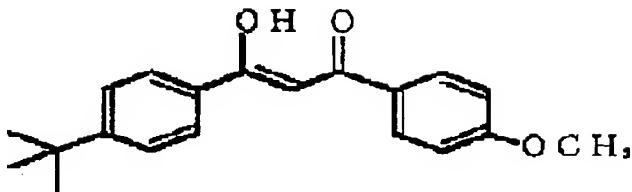
APPLICATION DATE : 10-09-92  
APPLICATION NUMBER : 04241968

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : HAMADA TOMOYUKI;

INT.CL. : G02F 1/35

TITLE : ORGANIC NONLINEAR OPTICAL  
MATERIAL AND OPTICAL  
FUNCTIONAL ELEMENT USING THAT



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an org. nonlinear optical material having large nonlinear optical characteristics and excellent transparency by incorporating a specified compd.

CONSTITUTION: 3-(p-t-butylphenyl)-3-hydroxy-1-(p-methoxyphenyl)-2-propene-1-one (called as MHMPO) is used as a nonlinear optical medium. Namely, the org. nonlinear optical material BHMPO containing a compd. expressed by formula is prepared as a single crystal of  $\geq 1$  mm square, or the optical material is dispersed in a transparent high mol.wt. polymer material and oriented in a large electric field. Each dispersion body is maintained in an optical resonator. As the transparent polymer material to disperse the org. nonlinear optical material, polymer obtd. by polymn. of monomers, such as acrylic acid, methylacrylate, ethylacrylate, butyl acrylate, styrene, is used.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

\* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

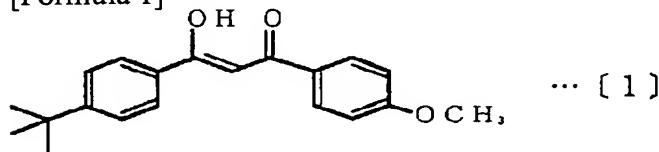
## CLAIMS

---

[Claim(s)]

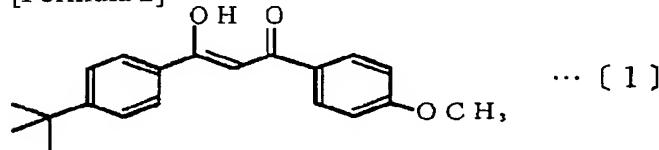
[Claim 1] The organic non-linear optical material characterized by including the compound expressed with a formula [1].

[Formula 1]



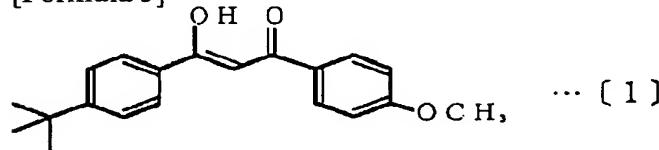
[Claim 2] The optical functionality component characterized by an organic non-linear optical material consisting of a single crystal beyond 1mm angle of a compound expressed with a formula [1], and coming to hold this single crystal in the resonator of light.

[Formula 2]



[Claim 3] The optical functionality component characterized by an organic non-linear optical material consisting of a dispersing element which this compound is distributed in a transparent macromolecule polymer, and carried out orientation all over the heavy current community with the compound expressed with a formula [1], and coming to hold this dispersing element in the resonator of light.

[Formula 3]



[Claim 4] The optical functionality component according to claim 3 which the transparent macromolecule polymer which distributes said organic non-linear optical material becomes from the polymer with which wavelength does not have absorption in light 400nm or more.

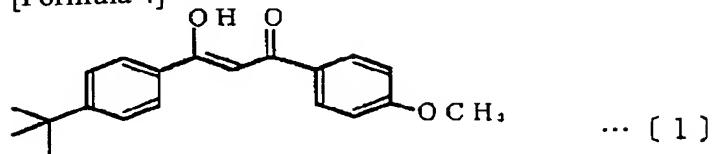
[Claim 5] The optical functionality component according to claim 2 or 3 in which the single crystal or dispersing element of said organic non-linear optical material forms the optical waveguide surrounded by the cladding layer.

[Claim 6] The optical functionality component according to claim 2 or 3 which it is the optical functionality component which has the optical waveguide formed on the substrate, and said optical waveguide becomes from the single crystal or dispersing element of said organic non-linear optical material.

[Claim 7] The light wave length inverter which is a light wave length inverter equipped with the light source, a condensing means to condense the light from this light source, and a harmonic generation means to generate the 2nd higher harmonic in response to the light condensed by this condensing means, and is characterized by having the dispersing element distributed in the single crystal of the organic non-linear optical material expressed with a formula [1], or the transparent

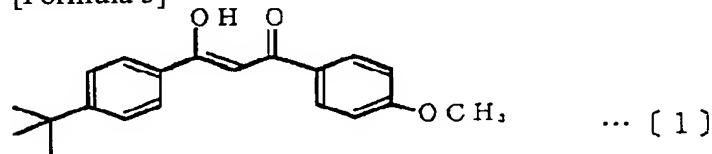
macromolecule polymer into the optical path of said harmonic generation means.

[Formula 4]



[Claim 8] It is the electro-optics component characterized by being the electro-optics component which performs switching and the modulation of a lightwave signal according to the electro-optical effect, and the inside of the optical path of this optical element having the dispersing element distributed in the single crystal of the organic non-linear optical material expressed with a formula [1], or the transparent macromolecule polymer.

[Formula 5]



---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the optical functionality component which used an organic non-linear optical material and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] A non-linear optical material is an ingredient in which the secondary nonlinear response [ 3rd ] is shown by the interaction with strong electromagnetic fields, such as laser light, and since it has many component functions, such as a harmonic generation, a photomixing, optical parametric oscillation, light modulation, and an optical switch, it is capturing the spotlight as the wavelength sensing element and the component for optical computing of laser.

[0003] Conventionally, as for a non-linear optical material, an inorganic material and semiconductor materials, such as lithium niobate (LiNbO<sub>3</sub>), a potassium dihydrogenphosphate (KDP), and an arsenic-ized gallium (GaAs), have mainly been examined. However, inorganic and a semiconductor material have many problems in points, such as qualification of a compound, deliquescence, and a speed of response.

[0004] On the other hand, qualification of a molecule is easy for an organic compound, and a nonlinear optics constant is large also on nonlinearity, and since an ingredient with a quick speed of response may be obtained, research of the non-linear optical material of an organic compound system and development have prospered in recent years. As a non-linear optical material of an organic system, the ingredient which was excellent in nonlinear optics properties, such as a methyl PARANITORO aniline (MNA) and a methyl PARANITORO-N-oxide pyridine (POM), is already found out.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In development of the secondary organic non-linear optical material, it is important that it is large, the nonlinearity beta which the molecule itself has first, i.e., supermolecule polarizability. Therefore, design of the compound which introduced various electron releasing groups and an electronic suction nature machine into the molecule which has pi electron conjugated system, and composition have been performed.

[0006] However, although it is required for the secondary non-linear optical material for the crystal structure of an ingredient not to have reversal center of symmetry, if the dipole moment of a molecule is enlarged by introducing an electron releasing group and an electronic suction nature machine into pi electron conjugated system, a crystal will become easy to become the structure of having reversal center of symmetry. That is, it not only enlarges the supermolecule polarizability beta, but in the design of an organic non-linear optical material, it must fully take the crystal structure into consideration.

[0007] Moreover, in using the secondary non-linear optical material as a charge of wavelength sensing-element material, the transparency in the harmonic generation field poses a problem.

[0008] Although it is desirable that it is the second harmonic generation less than field of laser, i.e., about 430nm, as for the absorption wavelength edge of a non-linear optical material since the wavelength of a current semiconductor laser light is about 850-750nm, it is difficult to lead to the supermolecule polarizability beta becoming small, and to solve nonlinearity and the problem of the permeability in a second harmonic generation field to coincidence to shorten an absorption wavelength edge.

[0009] It is difficult to predict the crystal structure of a compound in the phase of a molecular design

also about the crystal structure furthermore. Although a PARANITORO aniline, a 4-dimethylamino-4'-nitro stilbene, a PARANITORO-N-oxide pyridine, etc. have the large supermolecule polarizability beta, since they are the structure where a crystal has reversal center of symmetry, they are the example of the compound in which nonlinearity is not shown as a crystal.

[0010] The purpose of this invention has a large nonlinear optics property, and it is to offer the organic non-linear optical material excellent in transparency.

[0011] Other purposes of this invention are to offer the above-mentioned \*\*\*\*\* functionality component for non-linear optical materials.

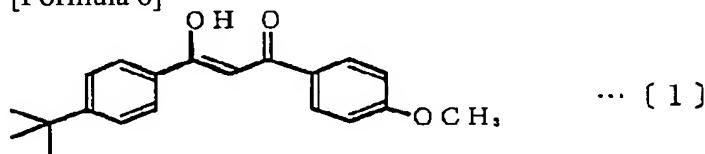
[0012]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the aforementioned purpose, the organic material expressed with a formula [1] was examined. consequently, the thing for which 3-(p-t-butylphenyl)-3-hydroxy-1-(p-methoxyphenyl)-2-propene-1-ON (Following BHMPO is called) is used as a nonlinear optics medium -- high -- it turned out that an optical property functionality component can be obtained. The summary of this invention is as follows.

[0013] (1) The organic non-linear optical material characterized by including the compound expressed with a formula [1].

[0014]

[Formula 6]



[0015] (2) The optical functionality component characterized by the organic non-linear optical material BHMPO given in said formula [1] consisting of a dispersing element which the single crystal or said organic non-linear optical material beyond 1mm angle is distributed in a transparency macromolecule polymer, and carried out orientation all over the heavy current community, and coming to hold these in the resonator of light.

[0016] The giant-molecule polymer to which the polymerization of the monomer represented by an acrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, a methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, phenyl methacrylate, styrene, etc. was carried out as a transparent giant-molecule polymer which distributes said organic non-linear optical material is used. The polymer with which wavelength does not have absorption in light 400nm or more especially is desirable. And orientation of the above-mentioned dispersing element is carried out under a heavy current community. Moreover, this dispersing element distributes a nonlinear medium in a monomer beforehand, and it can be obtained by carrying out the polymerization of said monomer, carrying out orientation of the nonlinear ingredient to the bottom of a heavy current community. Furthermore, after carrying out the polymerization of the monomer which distributed said nonlinear ingredient again, it can heat more than the glass transition temperature of this macromolecule polymer, and it can also obtain also by cooling slowly under a heavy current community.

[0017] (3) The optical functionality component of the publication in which the single crystal or dispersing element of said organic non-linear optical material BHMPO forms the optical waveguide surrounded by the cladding layer.

[0018] (4) The optical functionality component which it is the optical functionality component which has the optical waveguide formed on the substrate, and said optical waveguide becomes from the single crystal or dispersing element of said organic non-linear optical material.

[0019] (5) The light wave length inverter which is a light wave length inverter equipped with the light source, a condensing means to condense the light from this light source, and a harmonic generation means to generate the 2nd higher harmonic in response to the light condensed by this condensing means, and is characterized by having the dispersing element distributed in the single crystal of the organic non-linear optical material expressed with said formula [1], or the transparent macromolecule polymer into the optical path of said harmonic generation means.

[0020] (6) It is the electro-optics component characterized by being the electro-optics component which performs switching and the modulation of a lightwave signal according to the electro-optical effect, and the inside of the optical path of this optical element having the dispersing element distributed in the single crystal of the organic non-linear optical material expressed with said formula

[1], or the transparent macromolecule polymer.

[0021] Drawing 1 -3 show the \*\* type perspective view of an optical functionality component which used the organic non-linear optical material of this invention. The non-linear optical material 2 is surrounded by the cladding layer 1 drawing 1 and 2. In drawing 3 , the non-linear optical material 2 is formed on the substrate 3.

[0022] Drawing 4 -6 are the \*\* type block diagram of the light wave length inverter adapting the optical functionality component of this invention. As for the laser light from the light source 5, the wavelength of light is changed by the optical functionality component 6 and the transreflective mirror 4 of this invention in drawing. In addition, in 5, a polarizing plate and 6 show incident light and 7 shows output light. Furthermore, 10 shows a reflecting mirror and the incident light of others [ 11 / 12 / feedback light and ], respectively.

[0023] Drawing 7 is the mimetic diagram showing an example adapting the optical functionality component of this invention of the configuration of a light wave length inverter. The second higher harmonic of blue glow (wavelength of 0.44-0.37 micrometers) can be acquired by making the core of the single crystal of said organic nonlinear ingredient, or its macromolecule dispersing element, and the SHG component 25 equipped with the cladding layer surrounding it penetrate the laser light 26 (GaAlAs semiconductor-laser light: wavelength of 0.88-0.75 micrometers) from laser diode 21 through a collimator 22, the anamorphic prism pair 23, and a condenser lens 24. By using the SHG component 25 of this invention, the light wave length inverter cut-off wavelength excelled [ inverter ] in short \*\*\*\* and laser-proof \*\*\*\* is obtained.

[0024] Furthermore, BHMPO of this invention is applicable to 2nd order nonlinear devices, such as optical rectification, a photomixing, and parametric amplifier.

[0025] BHMPO of this invention is applicable to 3rd order nonlinear devices using the 3rd harmonic generation, a car shutter, a photomixing, and optical bistability, such as optical memory and an optical operation component.

[0026] BHMPO of this invention can be used as a wavelength sensing element by producing and grinding [ cut and ] a single crystal using the approach of depositing a crystal out of an organic solvent, a Bridgman method, the Czochralski method, the sublimating method, etc. Moreover, it is possible to use also as a CHIERNKOFUTAIPU or false phase matching type nonlinear device.

[0027]

[Function] The thing as secondary non-linear optical material with said very effective organic non-linear optical material BHMPO is considered for taking the crystal structure of non-centrosymmetry as shown in drawing 8 according to the unique molecular structure.

[0028]

[Example]

[Example 1] Said BHMPO was \*\*\*\*\*ed from each solution of a methanol, an acetonitrile, a hexane, toluene, an acetone, chloroform, and ethyl acetate, and the SHG (second harmonic generation) reinforcement of each powder was measured.

[0029] Measurement was performed according to the approach (J. 39 Appl.Phys., 3798) of S.KKurtz and T.T.Perry. The Q switch YAG laser (wavelength of 1064nm) was used for measurement as the light source. The secondary higher harmonic which irradiates laser light at the sample of said powder, and is generated was condensed and detected. It is shown in a table as a relative value with the SHG reinforcement of the powder of the urea which measured the SHG reinforcement similarly.

[0030]

[Table 1]

表 1

溶 媒	粉末SHG強度 (対尿素比)
メタノール	10
アセトニトリル	15
ヘキサン	9
トルエン	8
アセトン	観測されず
クロロホルム	9
酢酸エチル	9

[0031] [Example 2] The component for wavelength conversion was produced using BHMPO. In order to produce a wavelength sensing element, BHMPO was first high-grade-ized by recrystallization from a solvent, and zone melting. Next, if the refined ingredient is maintained at a fusion condition and a glass capillary tube in the air is made to invade from an end into it, a part for the centrum of a glass capillary tube will be filled up with BHMPO by capillarity. A part for the centrum of a glass capillary tube was filled up with the single crystal or polycrystal of BHMPO by pulling out this glass capillary tube slowly to a temperature field lower than the melting point of this organic material.

[0032] When BHMPO with which it was filled up is in a polycrystal condition, this glass capillary tube is again heated more than the melting point of BHMPO, and BHMPO is made to single-crystallize by pulling out to a temperature field lower than this melting point. Thus, incidence of the laser light was carried out into the produced wavelength sensing element, and the outgoing radiation of 1/2 wave of light of this laser light was checked.

[0033]

[Effect of the Invention] BHMPO of this invention has the outstanding nonlinear optics property, and the nonlinear optical effect can be applied to various optical functionality components.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

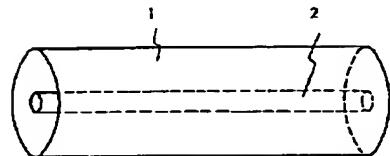
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

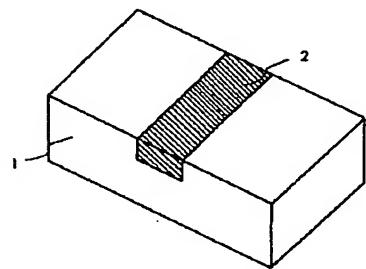
---

[Drawing 1] 図 1

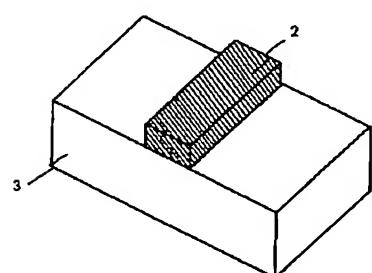


1 … クラッド層 2 … 非線形光学材料

[Drawing 2] 図 2

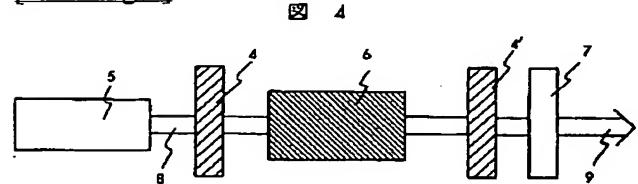


[Drawing 3] 図 3



3 … 基板

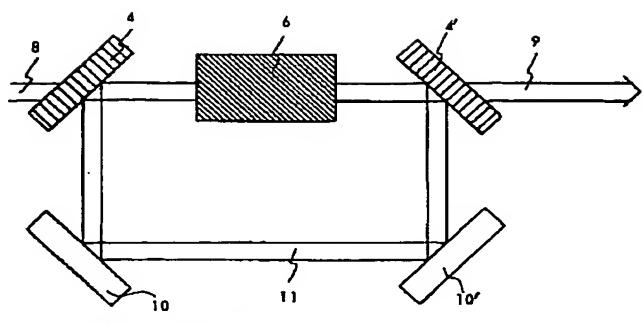
[Drawing 4] 図 4



4 … 半導体激光  
5 … 光源  
6 … 非線形光学  
7 … 偏光板  
8 … 入射光  
9 … 出射光

[Drawing 5]

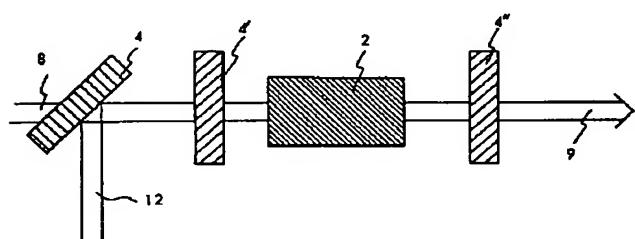
図 5



10 …反射鏡 11 …発送光

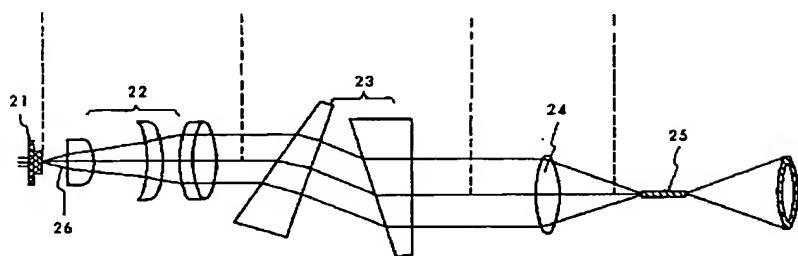
[Drawing 6]

図 6



[Drawing 7]

図 7

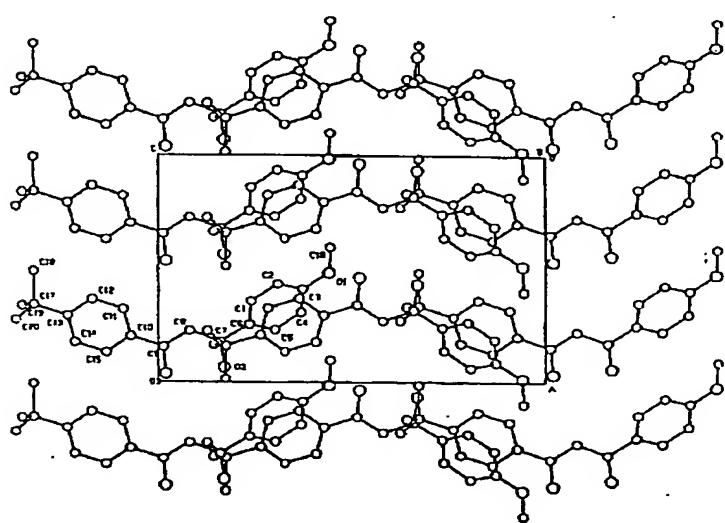


21 …レーザーダイオード 22 …コリメーター 23 …アナモルフィックプリズム

24 …集光レンズ 25 …S G H素子 26 …レーザー光

[Drawing 8]

図 8



---

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

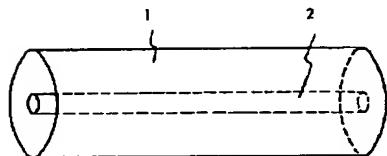
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

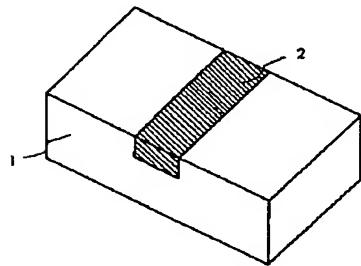
---

[Drawing 1] 図 1

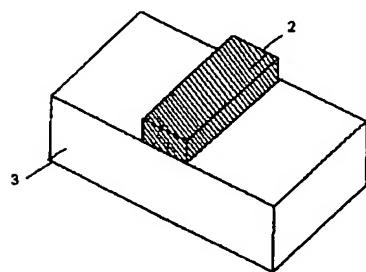


1 … クラッド層 2 … 非線形光学材料

[Drawing 2] 図 2

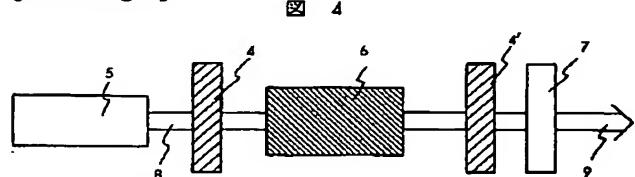


[Drawing 3] 図 3



3 … 基板

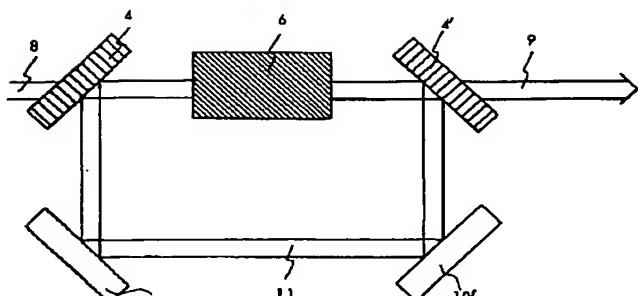
[Drawing 4] 図 4



4 … 半透反射鏡 5 … 光源 6 … 非線形結晶 7 … 偏光板  
8 … 入射光 9 … 出射光

[Drawing 5]

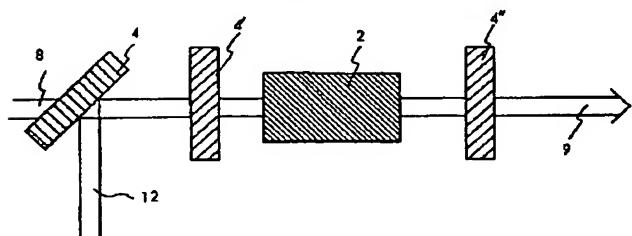
図 5



10 …反射鏡 11 …帰還光

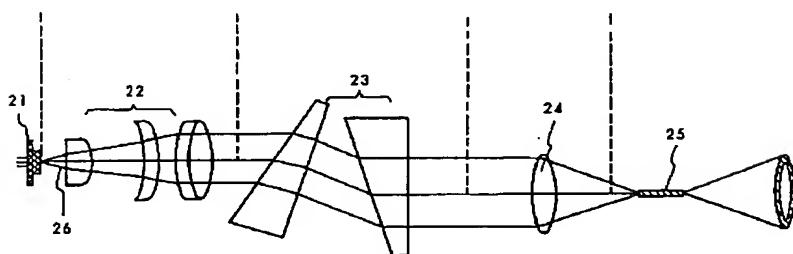
[Drawing 6]

図 6



[Drawing 7]

図 7

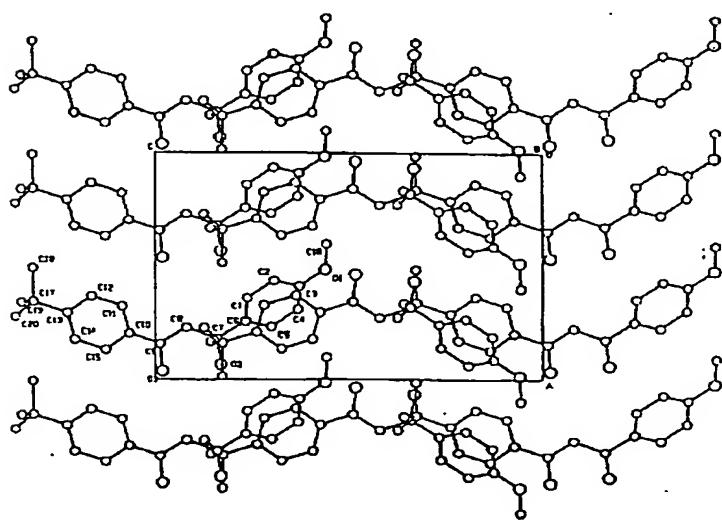


21 …レーザーダイオード 22 …コリメーター 23 …アナモルフィックプリズム

24 …集光レンズ 25 …S G H 索子 26 …レーザー光

[Drawing 8]

図 8



---

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-95184

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 2 F 1/35

識別記号  
5 0 4

序内整理番号  
8J06-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-241968

(22)出願日 平成4年(1992)9月10日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 香川 雄之

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(72)発明者 佐川 雄一

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(72)発明者 川端 幸雄

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 高橋 明夫 (外1名)

最終頁に記く

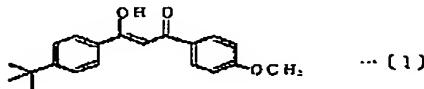
(54)【発明の名称】 有機非線形光学材料とそれを用いた光機能素子

(55)【要約】

【目的】非線形光学特性が大きく、かつ、透明性に優れた有機非線形光学材料の提供。

【構成】式【1】で表される化合物を含むことを特徴とする有機非線形光学材料。

【化7】



1

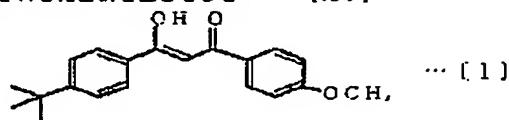
2

【特許請求の範囲】

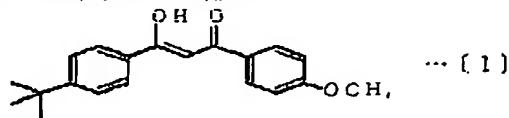
【請求項1】 式(1)で表される化合物を含むことを\*

\*特徴とする有機非線形光学材料。

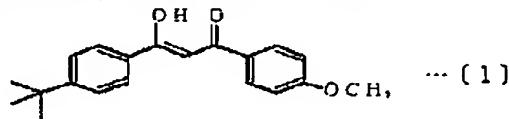
【化1】



【請求項2】 有機非線形光学材料が式(1)で表される化合物の1mm角以上の単結晶からなり、該単結晶が  
光の共振器中に保持されてなることを特徴とする光機能性\*10  
【化2】



【請求項3】 有機非線形光学材料が式(1)で表される化合物で、該化合物が透明な高分子重合体中に分散され  
る電界中で配向させた分散体からなり、該分散体が光★  
★の共振器中に保持されてなることを特徴とする光機能性  
【化3】



【請求項4】 前記有機非線形光学材料を分散する透明な高分子重合体が、波長が400nm以上の光に吸収を  
持たない重合体からなる請求項3に記載の光機能性素子。

★3に記載の光機能性素子。

【請求項5】 前記有機非線形光学材料の単結晶もしくは分散体が、クラッド層で囲まれた光導波路を形成して  
いる請求項2または3に記載の光機能性素子。

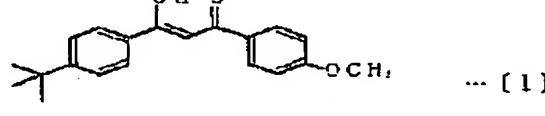
【請求項7】 光源と、該光源からの光を集光する集光手段と、該集光手段により集光された光を受けて第2高  
調波を発生する高調波発生手段を備えた光波長変換装置  
であって、前記高調波発生手段の光路内には、式(1)

【請求項6】 基板上に形成された光導波路を有する光  
機能性素子であって、前記光導波路が前記有機非線形光  
学材料の単結晶もしくは分散体からなる請求項2または★  
★3に記載の光機能性素子。

30 3に記載の光機能性素子。

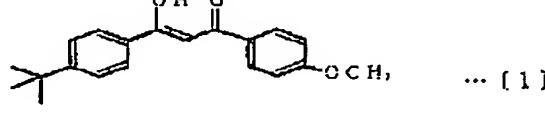
【請求項8】 電気光学効果により光信号のスイッチ  
ングや変調を行う電気光学素子であって、該光学素子の光  
路内は、式(1)で表される有機非線形光学材料の単結晶◆  
◆晶または透明な高分子重合体中に分散された分散体を有  
することを特徴とする電気光学素子。

【化5】



【請求項8】 電気光学効果により光信号のスイッチ  
ングや変調を行う電気光学素子であって、該光学素子の光  
路内は、式(1)で表される有機非線形光学材料の単結晶◆  
◆晶または透明な高分子重合体中に分散された分散体を有  
することを特徴とする電気光学素子。

◆晶または透明な高分子重合体中に分散された分散体を有  
することを特徴とする電気光学素子。



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機非線形光学材料お  
よびそれを用いた光機能性素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 非線形光学材料は、レーザー光などの強  
い電磁場との相互作用により2次、3次の非線形応答を  
示す材料であり、高調波発生、光混合、光パラメトリッ

ク発振、光変調、光スイッチなどの多くの電子機能を有することから、レーザーの波長変換素子や光コンピューティング用素子として注目を浴びている。

【0003】従来、非線形光学材料は、ニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)、リン酸二水素カリウム(KDP)、ひ素化ガリウム(GaAs)などの無機材料および半導体材料が主に検討されてきた。しかし、無機および半導体材料は、化合物の修飾、溶解性、応答速度などの点において問題が多い。

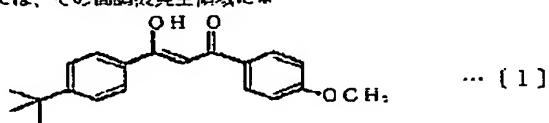
【0004】これに対し有機化合物は、分子の修飾が容易で、非線形性の上でも非線形光学定数が大きく、応答速度の速い材料が得られる可能性があることから、近年、有機化合物系の非線形光学材料の研究、開発が盛んになってきた。有機系の非線形光学材料としては、メチルバニトロアニリン(MNA)、メチルバニトロ-N-オキサイドビリジン(POM)などの非線形光学特性の優れた材料が既に見出されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】2次の有機非線形光学材料の開発においては、まず、分子自体の持つ非線形性、すなわち超分子分極率 $\beta$ が大きいことが重要である。そのためには電子供与性基や電子吸引性基を導入した化合物の設計、合成が行われてきた。

【0006】しかし2次の非線形光学材料には、材料の結晶構造が反転対称中心を持たないことが必要であるが、 $\pi$ 電子共役系に電子供与性基や電子吸引性基を導入することにより分子の双極子モーメントを大きくすると、結晶が反転対称中心を有する構造になり易くなる。即ち、有機非線形光学材料の設計においては、超分子分極率 $\beta$ を大きくするだけでなく、結晶構造を十分に考慮しなければならない。

【0007】また、波長変換素子用材料として2次の非線形光学材料を用いる場合には、その高調波発生領域に\*



【0015】(2) 前記式【1】に記載の有機非線形光学材料BHMP0が1mJ角以上の単結晶、または、前記有機非線形光学材料が透明高分子重合体中に分散され強電界中で配向させた分散体からなり、これらが光の共振器中に保持されてなることを特徴とする光機能性素子。

【0016】前記有機非線形光学材料を分散させる透明な高分子重合体としては、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリ

\* における透明性が問題となってくる。

【0008】現在の半導体レーザー光の波長が約850~750nmであることから、非線形光学材料の吸収波長域はレーザーの第2高調波発生領域、即ち、約430nm以下であることが望ましいが、吸収波長域を短くすることは、超分子分極率 $\beta$ が小さくなることに繋がり、非線形性と第2高調波発生領域における透過率の問題とを同時に解決するのは困難である。

【0009】さらに結晶構造についても、分子設計の段階で化合物の結晶構造を予測することは困難である。バラニトロアニリン、4-ジメチルアミノ-4'-ニトロスチルベン、バラニトロ-N-オキサイドビリジンなどは、超分子分極率 $\beta$ が大きいにもかかわらず、結晶が反転対称中心を持つ構造であるために、結晶として非線形性を示さない化合物の例である。

【0010】本発明の目的は、非線形光学特性が大きく、かつ透明性に優れた有機非線形光学材料を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、上記非線形光学材料を用いた光機能性素子を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するために、式【1】で表される有機材料について検討を行った。その結果、3-(p-*t*-ブチルフェニル)-3-ヒドロキシ-1-(p-メトキシフェニル)-2-ブロベン-1-オン(以下BHMP0と呼称する)を非線形光学媒体として用いることにより、高特性な光機能性素子を得られることが分かった。本発明の要旨は次のとおりである。

【0013】(1) 式【1】で表される化合物を含むことを特徴とする有機非線形光学材料。

【0014】

【化6】

49 レート、スチレンなどに代表されるモノマーを重合させた高分子重合体が用いられる。特に、波長が400nm以上の光に吸収を持たない重合体が望ましい。そして、上記分散体を強電界下で配向させたものである。また、該分散体は、予めモノマー中に非線形媒体を分散させ、強電界下において非線形材料を配向させながら前記モノマーを重合させることによって得ることができる。

更にまた、前記非線形材料を分散させたモノマーを重合させた後に該高分子重合体のガラス転移温度以上に加热し、強電界下で徐冷することによって得ることもできる。

【0017】(3) 前記有機非線形光学材料BHMP Oの単結晶もしくは分散体が、クラッド層で囲まれた光導波路を形成している記載の光機能性素子。

【0018】(4) 基板上に形成された光導波路を有する光機能性素子であって、前記光導波路が前記有機非線形光学材料の単結晶もしくは分散体からなる光機能性素子。

【0019】(5) 光源と、該光源からの光を集光する集光手段と、該集光手段により集光された光を受けて第2高調波を発生する高調波発生手段を備えた光波長変換装置であって、前記高調波発生手段の光路内には、前記式【1】で表される有機非線形光学材料の単結晶または透明な高分子重合体中に分散された分散体を有することを特徴とする光波長変換装置。

【0020】(6) 電気光学効果により光信号のスイッチングや変調を行う電気光学素子であって、該光学素子の光路内は、前記式【1】で表される有機非線形光学材料の単結晶または透明な高分子重合体中に分散された分散体を有することを特徴とする電気光学素子。

【0021】図1～3は、本発明の有機非線形光学材料を用いた光機能性素子の模式斜視図を示すものである。図1、2では非線形光学材料2はクラッド層1で囲まれている。図3では基板3の上に非線形光学材料2が形成されている。

【0022】図4～6は、本発明の光機能性素子を応用した光波長変換装置の模式構成図である。図において、光源5からのレーザー光は本発明の光機能性素子6と半透過鏡4によって光の波長が変換される。なお、5は偏光板、6は入射光、7は出力光を示す。更に、10は反射鏡、11は偏光光、12は他の入射光をそれぞれ示す。

【0023】図7は、本発明の光機能性素子を応用した光波長変換装置の構成の一例を示す模式図である。前記有機非線形材料の単結晶またはその高分子分散体のコアとそれを囲むクラッド層を備えたSHG素子25に、レーザーダイオード21からのレーザー光26(GaA!As半導体レーザー光: 波長0.88～0.75μm)をコリメーター22、アナモルフィックプリズムペア23および集光レンズ24を介して透過させることにより、青色光(波長0.44～0.37μm)の第2次高調波を得ることができる。本発明のSHG素子25を用いることにより、カットオフ波長が短かく、耐レーザー光性に優れた光波長変換装置が得られる。

【0024】更に本発明のBHMP Oは光整流、光混台、パラメトリック増幅器等の2次非線形デバイスに応用できる。

【0025】本発明のBHMP Oは、第3高調波発生、カーシャッター、光混合、光双安定性を利用した光メモリ、光演算素子などの3次非線形デバイスに応用することができる。

【0026】本発明のBHMP Oは、有機溶媒中から結晶を析出させる方法、ブリッジマン法、ショクラルスキー法、昇華法などを用いて単結晶を作製し、切断、研磨することにより波長変換素子として用いることができる。また、チェレンコフタイプもしくは擬似位相整合タイプの非線形デバイスとしても用いることが可能である。

【0027】

【作用】前記有機非線形光学材料BHMP Oが、2次の非線形光学材料として極めて有効なのは、その特異な分子構造により図8に示すような非中心対称性の結晶構造をとるためと考える。

【0028】

【実施例】

【実施例1】前記BHMP Oを、メタノール、アセトニトリル、ヘキサン、トルエン、アセトン、クロロホルム、酢酸エチルの各溶液から再結晶し、それぞれの粉末のSHG(第2高調波発生)強度を測定した。

【0029】測定はS. K. Kurtz, T. T. Perryの方法(J. Appl. Phys., 39, 3798)に準じて行った。測定にはQスイッチYAGレーザー(波長1064nm)を光源として用いた。レーザー光を前記粉末のサンプルに照射し、発生する2次高調波を集光し検出した。そのSHG強度を同様にして測定した尿素の粉末のSHG強度との相対値として表に示す。

【0030】

【表1】

表 1

溶 剤	粉末SHG強度 (対 尿 素 比)
メタノール	10
アセトニトリル	15
ヘキサン	9
トルエン	8
アセトン	観測されず
クロロホルム	9
酢酸エチル	8

【0031】【実施例2】BHMP Oを用い、波長変換用素子を作製した。波長変換素子を作製するために、まずBHMP Oを溶媒からの再結晶、ゾーンメルティングにより高純度化した。次に結晶した材料を融解状態に保ち、その中に中空のガラスキャビラリーと一緒に侵入させると、毛細管現象によりガラスキャビラリーの中空部分にBHMP Oが充填される。このガラスキャビラリーを該有機材料の融点よりも低い温度領域へと、ゆっくりと引き出すことによりガラスキャビラリーの中空部分にBHMP Oの単結晶もしくは多結晶を充填した。

【0032】充填したBHMP Oが多結晶状態の場合

は、該ガラスキャビラリーを再度B H M P Oの融点以上に加熱し、該融点より低い温度領域に引き出すことによりB H M P Oを単結晶化させる。このようにして作製した波長変換素子内にレーザー光を入射し、該レーザー光の2分の1波長の光の出射を確認した。

## 【0033】

【発明の効果】本発明のB H M P Oは優れた非線形光学特性を有しており、その非線形光学効果は複数の光機能性素子に応用することが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機非線形光学材料を用いた光機能性素子の模式図である。

【図2】本発明の有機非線形光学材料を用いた他の光機能性素子の模式図である。

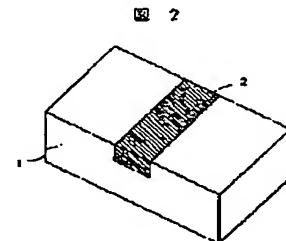
【図3】本発明の有機非線形光学材料を用いた他の光機能性素子の模式図である。

【図4】本発明の光機能性素子を応用した光波長変換装置\*

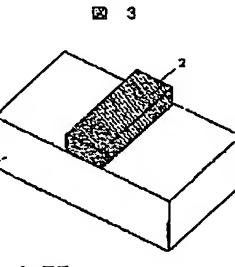
【図1】



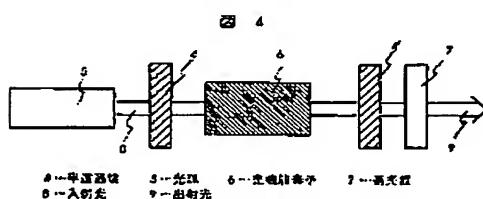
【図2】



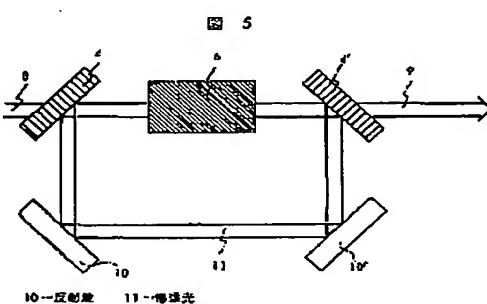
【図3】



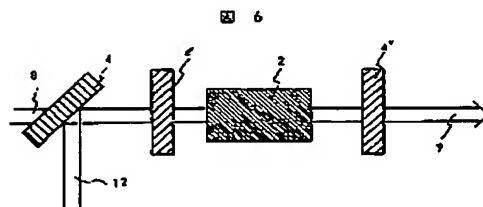
【図4】



【図5】



【図6】



\* 這の模式構成図である。

【図5】本発明の光機能性素子を応用した他の光波長変換装置の模式構成図である。

【図6】本発明の光機能性素子を応用した他の光波長変換装置の模式構成図である。

【図7】本発明の非線形光学素子を応用した光波長変換装置の模式構成図である。

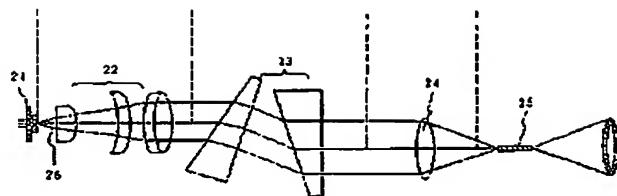
【図8】本発明の有機非線形光学材料B H M P Oの結晶構造図である。

## 【10】【符号の説明】

1…クラッド層、2…非線形光学材料、3…基板、4…半透過鏡、5…光源、6…光機能性素子、7…偏光板、8…入射光、9…出力光、10…反射鏡、11…偏振光、12…他の入射光、21…レーザーダイオード、22…コリメーター、23…アナモルフィックプリズムペア、24…集光レンズ、25…SHG素子、26…レーザー光。

【図7】

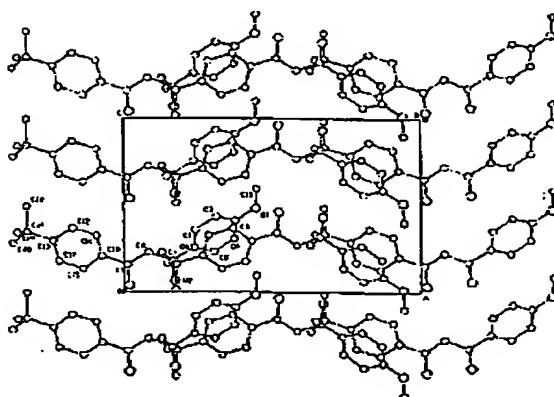
図 7



21-レーザーダイオード 22-コリメーター 23-アナモルフィックプリズム  
24-拡大レンズ 25-SGM反射鏡 26-レーザーラン

【図8】

図 8



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 美和  
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日  
立製作所日立研究所内

(72)発明者 角田 敏  
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日  
立製作所日立研究所内

(72)発明者 浜田 智之  
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日  
立製作所日立研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**